

09/890774

PCT/JP00/00562

日本国特許庁

PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

02.02.00

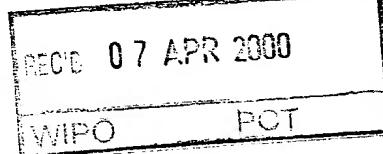
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月 1日



出願番号

Application Number:

平成11年特許願第311279号

出願人

Applicant(s):

株式会社ジャパンエナジー

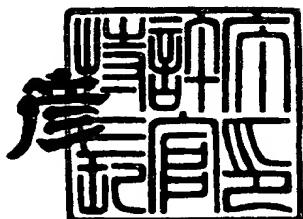
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特2000-3014089

【書類名】 特許願
【整理番号】 KD111014A1
【提出日】 平成11年11月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 33/00
H01L 21/22

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 荒川 篤俊

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー 内

【氏名】 佐藤 賢次

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源が基板表面に配置され拡散によりpn接合が形成され、上記基板の表裏に電極が形成されて成る光電変換機能素子であって、

前記pn接合は、拡散後の基板の表面に対して垂直方向の断面において接合界面が露出しないように部分的に形成されることを特徴とする光電変換機能素子。

【請求項 2】

上記拡散源は、上記基板の表面において、基板の周縁部から所定距離内側のみに部分的に蒸着され、該拡散源が上記電極の一方を構成するようになされていることを特徴とする請求項1記載の光電変換機能素子。

【請求項 3】

上記化合物半導体結晶基板が、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の光電変換機能素子。

【請求項 4】

上記拡散源がAl, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項1から請求項3の何れかに記載の光電変換機能素子。

【請求項 5】

請求項1から請求項4の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法であって

上記基板上に、少なくとも該基板を光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、上記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、

該マスクを介して、上記拡散源を部分的に蒸着し、

上記拡散源を熱拡散させてpn接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成した後に、上記マスクによって覆われて上記拡散源が蒸着されなかった部分を介し

て、所定の切断手段により光電変換機能素子のチップに切り分けることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

【請求項6】

上記切断手段はダイシングソーであり、上記基板の切断手段が通過する部分は、前記ダイシングソーの刃の幅の2倍以上の幅で形成されることを特徴とする請求項5記載の光電変換機能素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いて作製されるLED(発光ダイオード)やLD(半導体レーザ)等の光電変換機能素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体(以下、II-VI族化合物半導体という。)は、CdTeを除き、一般にp型、n型の伝導型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定された範囲に留まっている。

【0003】

例えばZnSe系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製する方法においては、GaN基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層ものZnSe系の混晶薄膜を形成し、その後に電極を形成してpn接合型の発光ダイオードを作製している。

【0004】

この発光ダイオードの作製に際して、ZnSe系材料は、熱平衡状態ではp型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して混晶薄膜を形成していた。

【0005】

このようなZnSe系の材料を用いた発光ダイオードとしては、例えば波長480nmの青色LEDが試作されている。また、CdZnSe-ZnSeの量子井戸構造で青色LD（レーザダイオード）の作成が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

前述したように、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子にあっては、II-VI族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性に阻まれて、材料系が極めて限定されてしまい、上記ZnSe系材料以外では、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子は未だ実用化されるに至っていない。

【0007】

また、ZnSe系材料を用いた光電変換機能素子を作製するにしても、導電型の制御を可能にするためにはエピタキシャル成長方法を用いる必要があるため生産性が低く、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必要とするため、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

【0008】

そこで本発明者等は、上記課題に取り組み、II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、熱拡散によりpn接合を形成する光電変換機能素子の製造方法を提案した（特願平11-29138号）。

【0009】

ところが、その後の研究により、上記製造方法によって光電変換機能素子を作製する場合、拡散後の基板を切断して発光ダイオードにチップ化すると、切断面に漏れ電流が流れ、発光効率が低下してしまうという問題点があることが判明した。

【0010】

本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、漏れ電流を低減して発光効率を向上させた光電変換機能素子およびその製造方法を提供することを主

な目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る光電変換機能素子は、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散によりp-n接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して成る光電変換機能素子であって、前記p-n接合は、拡散後の基板の表面に対して垂直方向の断面において接合界面が露出しないように形成したものである。

【0012】

これにより、切断面にp-n接合界面が露出することがなくなり、切断面のp-n接合界面を介して流れていた漏れ電流を大幅に低減して発光効率を向上させることができる。

【0013】

なお、上記拡散源は、上記基板において、基板の周縁部から所定距離内側のみに部分的に蒸着され、該拡散源が上記電極の一方を構成するようになる。

【0014】

また、上記化合物半導体結晶基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであるようにするとよい。ZnTe, ZnSe, ZnO基板上に拡散源を蒸着しアニールを行うことにより、自己補償効果を抑制できバンド端発光を利用した光電変換機能素子を安定して生産することができる。

【0015】

また、上記拡散源は、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であるようにしてもよい。前記Al, Ga, Inは、基板表面付近に存在する酸素等の不純物と安定した化合物を形成しやすく、それらの不純物をゲッタリングすることができるため、基板表面の純度を上げることができ、緑色光の発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して得ることができる。

【0016】

また、本発明に係る光電変換機能素子の製造方法は、上記基板上に、少なくと

も光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、上記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、該マスクを介して、上記拡散源を部分的に蒸着し、上記拡散源を熱拡散させて p n 接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成した後に、上記マスクによって覆われて上記拡散源が蒸着されなかった部分を介して、所定の切断手段により光電変換機能素子のチップに切り分けるようにしたものである。

【0017】

これにより、切断面に p n 接合界面が露出しないようにチップ化することができ、切断面の p n 接合界面を介して流れていた漏れ電流を大幅に低減して発光効率を向上させた光電変換機能素子を安定して製造することができる。

【0018】

なお、上記切断手段はダイシングソーであり、上記基板の切断手段が通過する部分は、前記ダイシングソーの刃の幅の 2 倍以上の幅で形成されるようにするといい。

【0019】

以下に、本発明者が、本発明に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

【0020】

まず、本発明者は、先に提案した「II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置し、拡散により p n 接合を形成する光電変換機能素子の製造方法」についてさらに研究を重ねた。

【0021】

即ち、ZnTe, ZnSe, ZnO 等の II-VI 族化合物半導体単結晶基板を用い、それら基板の表面に Al 等の拡散源を蒸着し、熱拡散により p n 接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して発光ダイオードを作製した。その際に、上記基板を、熱拡散後に所定の大きさのチップに切断し、樹脂等によりパッケージングした。

【0022】

この発光ダイオードについて、順方向電流を流して電流-電圧特性 (I-V 特

性)を評価したところ、低電圧領域で流れる電流または逆バイアス時に流れる電流(漏れ電流)が多く、発光効率が余り良くないことが判った。

【0023】

本発明者は、その原因を究明すべく考察した結果、上記の熱拡散は、拡散源を基板表面の全面に蒸着して行うため、基板をチップに切断した際に、p-n接合界面が切断面に露出することとなるが、このp-n接合界面の加工変質が漏れ電流の増加に影響していると推論した。

【0024】

即ち、基板をチップに切断するためにダイシングソーが用いられるが、このダイシングソーによる切断処理時に、切断面に露出したp-n接合界面が変質するため、漏れ電流が増加してしまうと考えた。このようなp-n接合界面の加工変質層を除去するためには、一般的にその切断面をエッチングする方策が採られることが多い。しかし、ZnTe基板の場合、Teを有効に除去するエッティング液が存在せず、エッティング後の断面にTeが残ってしまうので、漏れ電流を十分に低減することができなかった。

【0025】

したがって、エッティング以外の方法で漏れ電流の低減を図る必要がある。本発明者は、漏れ電流が発生する原因をより詳細に研究した結果、問題の漏れ電流は、切断面のp-n接合界面を介して流れることを突き止めた。

【0026】

この研究結果から、基板の切断面にp-n界面が存在しなければ切断後においても漏れ電流を抑制することができるであろうと推論した。この推論に基づいて、切断する部分以外にのみ拡散源を蒸着して拡散を行って発光ダイオードを試作した。そして、拡散源を蒸着しなかった部分をダイシングソーで切断して発光ダイオードのチップに切り分け、そのチップのI-V特性を評価した。

【0027】

その結果、上記発光ダイオードの漏れ電流は、切断前と切断後で変化がなく、切断面にp-n接合界面が露出していた場合のような漏れ電流の増加がなく、発光効率を向上させ得ることを確認することができた。

【0028】

以上のように、p n接合界面が切断面に現れないようにすることにより、漏れ電流を低減して、光電変換機能素子の発光効率を高めることができるとの知見に基づいて本発明を完成したものである。

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明に係る光電変換機能素子の製造方法の実施形態を説明する。

【0030】

まず、融液成長法で得られた転位密度が5000個以下のZnTe結晶の基板を用意した。

【0031】

この基板は、ラップ後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml／1+臭素：5ml／1）等で表面を数ミクロン除去した後、超純水で洗浄した。

【0032】

そして、その基板表面に $280\mu m$ 角の穴を複数形成した蒸着マスクを設置した。このマスクの上記四角穴の間隔は例えば $40\mu m$ とされ、後の工程で基板をチップに切断する際に用いられる切断手段としてのダイシングソーの刃の幅 $20\mu m$ の約2倍に設定されている。

【0033】

次いで、このマスクを設置した基板を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真圧度まで真空排気し、拡散源としてのA1を基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ 15nm で蒸着した。この際に、マスクの開口部（ $280\mu m$ 角の穴）のある部位のみにA1が蒸着され、その開口部の周囲には $40\mu m$ 幅でA1が蒸着されない部分が形成される。

【0034】

なお、上記拡散源は、拡散プロセス中に基板表面から拡散源により形成される試料とは異なる導電型（例えば、試料がp型の場合はn型、試料がn型の場合はp型）を示す準位を補償する欠陥（空孔、または、当該空孔を含む欠陥）が形成

されることを阻止する効果と、基板表面の不純物（例えば、O, Li, Ag, Cu, Auの少なくとも一つ）をゲッタリングする効果がある。

【0035】

また、拡散源はAlに限定されるものでなく、Alに代えてGa, Inあるいはそれらの合金としてもよい。

【0036】

次いで、表面にAlを部分的に蒸着した基板を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420°Cで、16時間の熱拡散を行った。

【0037】

そして、上記熱拡散処理後に、基板のAlが蒸着された面をレジストで保護し、基板の裏面に無電解メッキ液により金メッキを施し、メッキ後に合金化熱処理を行って電極を形成した。

【0038】

その後、切断手段としてのダイシングソー（刃の厚さは約20μm）によって、基板表面において40μm幅でAlが蒸着されていない部分を介して基板を複数のチップに切り分け、光電変換機能素子としての発光ダイオードを得た。この際に、各チップの切断面をSEMで観察したところ、pn接合に対応した濃淡は現れず、pn接合界面は切断面には露出していないことを確認できた。

【0039】

そして、チップ化された各発光ダイオードについて表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより電流-電圧特性を評価した。その結果、チップに切り分ける前と後において、漏れ電流量の変化はなく、従来のようにpn接合界面を介して流れた漏れ電流を有効に低減できることを確認した。

【0040】

また、比較のために、上記基板において、Alを蒸着した280μm角の略中間から切断したチップについて同様に電流-電圧特性を評価したところ、漏れ電流量は、チップに切り分ける前に比して、切り分けた後の方が1桁以上増加することが確認された。

【0041】

なお、この場合には、チップの切断面には p-n 接合の層を確認することができたので、上記のような漏れ電流の増加は切断面に露出した p-n 接合界面による影響であると推測される。

【0042】

以上の結果から、本実施形態に係る製造方法によれば、発光ダイオードをチップに切り分けた際に、その切断面に p-n 接合界面が存在しない状態とすることができ、漏れ電流を有効に低減して、発光効率を向上させた発光ダイオードを安定して製造することができる。

【0043】

なお、本実施形態では、ZnTe 基板中の Al 拡散を例示したが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではなく、基板として ZnSe や ZnO 等の II-VI 族基板を用いても同様の効果が期待できるし、また、その場合においても、拡散源は Al に限られるものではなく、例えば Ga や In、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

【0044】

また、上記実施形態では、光電変換機能素子として発光ダイオードを作製する場合について述べたが、これに限らずレーザダイオード等その他の光電変換機能素子にも適用可能である。

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面に配置して拡散により p-n 接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して成る光電変換機能素子であって、前記 p-n 接合は、拡散後の基板の表面に対して垂直方向の断面において接合界面が露出しないように形成したので、従来において切断面の p-n 接合界面を介して流れていた漏れ電流を大幅に低減して発光効率を向上させることができるという効果がある。

【0046】

また、本発明に係る光電変換機能素子の製造方法は、上記基板上に、少なくとも光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、上記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、該マスクを介して、上記拡散源を部分的に蒸着し、上記拡散源を熱拡散させて p-n 接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成した後に、上記マスクによって覆われて上記拡散源が蒸着されなかった部分を介して、所定の切断手段により光電変換機能素子のチップに切り分けるようにしたので、切断面に p-n 接合界面が露出しないようにチップ化することができ、切断面の p-n 接合界面を介して流れていた漏れ電流を大幅に低減して発光効率を向上させた光電変換機能素子を安定して製造することができるという効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 漏れ電流を低減して発光効率を向上させた光電変換機能素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、該基板とは異なる導電性を示す拡散源を基板表面上に配置して拡散によりp-n接合を形成し、上記基板の表裏に電極を形成して成る光電変換機能素子であって、前記p-n接合は、拡散後の基板の表面に対して垂直方向の断面において接合界面が露出しないように部分的に形成した。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日 1993年12月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

氏 名 株式会社ジャパンエナジー